UEBER

DAS SOGEN. SULFIMID.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 13. MAI 1901

VON

ALFRED HOLL

AUS STUTTGART.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **A. Hantzsch**

für den mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährten Beistand, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Theoretischer Teil.

Das Sulfimid ist bekanntlich von *W. Traube*[1]) unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid neben Sulfamid nachgewiesen und bisher zwar in Form seiner Salze, nicht aber in freiem Zustande isolirt worden.

Zur erneuten Untersuchung wurden wir dadurch veranlasst, dass nach den bisherigen Versuchsergebnissen Sulfamid und Sulfimidammonium als Structurisomere erscheinen, die anscheinend in genau demselben Verhältniss zu einander stehen, wie Harnstoff und Ammoniumcyanat:

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \quad CNO.NH_4.$$

$$SO_2<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \quad SNO_2.NH_4.$$

Da aber eine derartige einfache Structurisomerie bei rein anorganischen Verbindungen — mit Ausnahme der Isomerie zwischen complexen Salzen

[1]) Berichte d. D. chem. Ges. 25, 2472 [1892] und 26, 610 [1893]

(Ionen-Isomerie) — noch nicht unzweifelhaft nachgewiesen worden ist[1]), da z. B. die Isomerie der zwei Verbindungen von der Formel $N_2O_2H_2$ (Untersalpetrige Säure und sogen. Nitramid) mindestens mit gleichem Rechte als Stereoisomerie gedeutet werden kann, so hatte das genauere Studium des obigen Isomeriepaares, dessen beide Formen auffallend beständig sind, also des Sulfimids und in zweiter Linie auch des Sulfamids für uns ein besonderes Interesse. Dabei war auch die Frage nach der Constitution des Sulfimids und seiner Salze nochmals zu behandeln. Denn obgleich *Traube* denselben die ihrem Namen entsprechenden Imidformeln zuertheilt:

$$HN:S\begin{matrix}=O\\ -O,\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad MeN:S\begin{matrix}=O\\ -O,\end{matrix}$$

so wären doch wegen der bekannten Tautomerie der Säureamide R. CO. NH_2 und R. C (OH): NH und besonders der stets bestätigten Thatsache, dass das Alkalimetall womöglich an Sauerstoff gebunden wird, auch die Hydroxylformeln

$$N:S\begin{matrix}=O\\ -OH,\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad N:S\begin{matrix}=O\\ -OMe\end{matrix}$$

in Erwägung zu ziehen.

Die Versuche haben folgende Resultate ergeben.

Während Sulfamid wirklich, wie Carbamid, monomolekular ist und in reinem Zustande ein Nicht-

---

[1]) Vergl. A. Hantzsch, über Strurturisomerie bei anorgan. Verbindungen. Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 106.

elektrolyt, sowie überhaupt physikalisch und chemisch dem Carbamid sehr ähnlich ist, musste das Sulfimid schon wegen der Neutralität seiner Salze eine ausgesprochene Säure sein. Das elektrochemische Verhalten der Salze war jedoch mit der einfachen Molekularformel SO_2NMe nicht in Uebereinstimmung zu bringen, sondern entsprach den Salzen einer mehrbasischen Säure. Dieser Zweifel an der monomolekularen Natur des Sulfimids ist zur Gewissheit geworden.

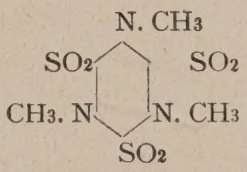
Das sogen. Sulfimid entspricht nicht der Formel SO_2NH, ist also nicht dem Carbimid, der Cyansäure CONH, analog, sondern entspricht der Formel $(SO_2NH)_3$; es ist eine dreibasische Säure, die weitgehende Parallelität mit der Cyanursäure $(CONH)_3$ zeigt.

Damit fällt natürlich auch die angebliche Structurisomerie zwischen Sulfamid und dem sogen. Sulfimidammonium dahin, denn Letzteres ist eben den Esteren gar nicht isomer, sondern polymer.

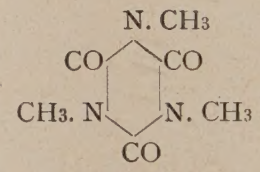
Es ist mir nämlich, allerdings auf höchst mühsame Weise, gelungen, das von *Traube* nur in verdünnter wässriger Lösung untersuchte freie Sulfimid in fester Form vom Schmp. ca. 165° zu erhalten. Dasselbe erwies sich durch Molekulargewichtsbestimmung in indifferenten Lösungsmitteln als trimolekular, ist also als Trisulfimid zu bezeichnen, entsprechend der Formel $(SO_2NH)_3$.

Noch deutlicher ergab sich die Uebereinstimmung mit der Cyanursäure durch Isolirung und Untersuchung der bisher noch unbekannten Sulfimidäther von der empirischen Formel SO_2NR. Der aus Sulf-

imidsilber und Jodmethyl erhaltene Sulfimidmethyläther, eine neutrale, ziemlich beständige, mit Wasserdampf flüchtige Substanz, ist ebenfalls thatsächlich trimolekular, also Trisulfimidäther; er ist wegen seiner Spaltung in Schwefelsäure und Methylamin ein Stickstoffäther von der Formel $(SO_2 : N.CH_3)_3$, also das vollkommene Analogon der Isocyanursäureäther:



Trisulfimidäther



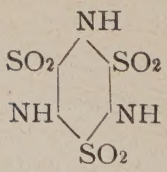
Tricarbimidäther.

Auch die Molekulargewichtsbestimmung des sogen. Sulfimidsilbers in Pyridinlösung bestätigte die trimolekulare Formel der Salze $(SO_2NMe)_3$.

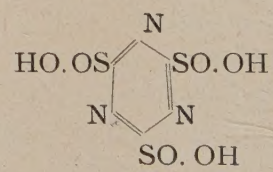
Das Sulfimid ist zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen eine sehr starke Säure, deren Dissociationsconstante ebensowenig wie die von starken mehrbasischen Säuren überhaupt zu bestimmen ist.

Ob das Trisulfimid selbst ein Imid (I) oder ein Hydroxylderivat (II) ist:

(I)



(II)



ist zwar nicht zu entscheiden, doch ist die letztere Formel mindestens für die Salze und die Ionen des

Trisulfimids aus den oben erwähnten Gründen weitaus wahrscheinlicher.

Das monomolekulare Sulfimid, wenn es überhaupt existenzfähig sein sollte, polymerisirt sich jedenfalls ähnlich leicht wie das Carbimid, da das trimolekulare Sulfimid nicht nur durch Erhitzen von monomolekularem Sulfamid, sondern auch direct aus Sulfurylchlorid und Ammoniak unter Kühlung entsteht.

Durch diese Untersuchung tritt die Analogie der stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Schwefelsäure mit denen der Kohlensäure noch weit mehr hervor, als es bisher den Anschein hatte. Denn das reine Sulfamid ist dem Carbamid physikalisch und chemisch äusserst ähnlich. Die monomolekularen Imide der Schwefel- und der Kohlen-Säure $SO_2 : NH$ bezw. $CO : NH$, bezw. deren tautomere hydroxylhaltige Formen $N : SO \cdot OH$ bezw. $N : C \cdot OH$ sind nicht, bezw. kaum bekannt. Sie haben beide die Tendenz, sich zu trimolekularen Verbindungen zu polymerisiren. So entsteht durch Erhitzen von Sulfamid Trisulfimid, genau wie durch Erhitzen von Harnstoff Tricarbimid entsteht. In Form dieser trimolekularen und (im Maximum der Wirkungsfähigkeit) dreibasischen Säuren tritt allerdings ein Unterschied beider Reihen hervor, jedoch nur in der bekannten Weise, wie sich saure Sulfuryl-Verbindungen vor sauren Carbonyl-Verbindungen auszeichnen. Denn während die freie Cyanursäure ähnlich der Kohlensäure elektrochemisch als schwache einbasische Säure auftritt, erweist sich das Trisulfimid (natürlich wohl in der hydroxylhaltigen Form)

gleich der Schwefelsäure als eine sehr starke mehrbasische Säure, deren Trimetallsalze neutral reagiren. Endlich zeigt das Trisulfimid gleich der Schwefelsäure nur eine geringe Neigung zur Bildung von Doppelsalzen und von sauren Salzen.

Experimenteller Teil.

I. Sulfamid.

Die Darstellung von Sulfamid gemäss der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + 4\,NH_3 = 2\,NH_4Cl + SO_2(NH_2)_2,$$

habe ich stets mit der Gewinnung des für meine Zwecke werthvolleren, gleichzeitig entstandenen Sulfimids verknüpft. Deshalb habe ich einige Abänderungen an *Traube*'s Vorschrift angebracht, die zwar die Ausbeute nicht wesentlich vermehren, wohl aber grössere Mengen von Sulfurylchlorid rascher und bequemer zu verarbeiten gestatten. Diese Modificationen beziehen sich nicht nur auf bequeme Beseitigung des gleichzeitig gebildeten Chlorammoniums, sondern vor allem auf die Trennung des Sulfamids von einer in grosser Menge auftretenden, von *Traube* auch bereits flüchtig erwähnten, öligen Säure, die auch dem bisher als rein angenommenen Sulfamid hartnäckig anhaftet.

Die von *Traube*[1]) angegebenen drei Methoden haben mir, einschliesslich des von ihm besonders empfohlenen und zweifellos auch bequemsten Verfahrens, den Salmiak durch Silbernitrat zu beseitigen, auch bei sehr häufiger Wiederholung stets annähernd dieselben Ausbeuten an Sulfamid ergeben; nämlich günstigsten Falls 5 pCt. vom Gewichte des Sulfurylchlorids an einem zur Weiterverarbeitung auf Sulfimid geeigneten Präparate und 1—2 pCt. an völlig reinem Sulfamid. Da aber die Silbernitratmethode bei Verarbeitung grösserer Mengen wegen der Regeneration des Silbers besonders zeitraubend ist, und ich vor allem möglichst rasch möglichst viel Sulfurylchlorid in Sulfimidsilber überführen wollte, halte ich die nachfolgende Vorschrift zur Zeit für die beste. Einige Details derselben können allerdings eine partielle Zersetzung von Sulfamid und Sulfimid veranlassen; allein dieselben erleichtern gerade die Befreiung des Sulfamid- und Sulfimid-Silbers von dem zähen Silbersalze der erwähnten öligen Säure, und sind deshalb nach meinen Erfahrungen schwerlich zu vermeiden oder durch eine andere Operation zu ersetzen.

Man verfährt hiernach folgendermaassen:

In ein Gemisch von 100—150 g Sulfurylchlorid und 2 L Ligroïn leitet man unter fortwährendem Umschütteln und guter Kühlung mit Eiswasser trocknes Ammoniak bis zur Sättigung ein, versetzt sodann mit der zur Lösung des Reactionsproductes erforderlichen Menge Wasser, trennt den grösseren

[1]) Berichte der D. chem. Ges. 26, 610 [1893].

Theil des Ligroïns ab und erfernt den emulsionsartig in der Lösung gebliebenen Rest durch Destillation. Die zurückbleibende Lösung hat stets durch ein später zu berührendes Nebenproduct die Beschaffenheit einer Gallerte; sie wird zur Zerstörung des Chlorammoniums, ähnlich wie dies *W. Traube* l. c. S. 2473 angiebt, auf dem Wasserbade mit überschüssigem Bleioxyd einige Stunden erhitzt und gleichzeitig etwas concentrirt, sodass man eine etwa 50-procentige Lösung erhält. Hierauf werden die Bleisalze durch Filtriren der noch warmen Lösung entfernt; das Filtrat wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und der Rest der noch gelösten Chloride durch Fällung mit Silbernitrat in der Wärme beseitigt, wodurch stets mit dem Chlorsilber gleichzeitig auch grosse Mengen schwefelhaltiger Nebenproducte als Silbersalze entfernt werden. Sulfamid. und Sulfimid-Silber befinden sich in der sofort und noch warm zu filtrirenden Lösung. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirt aus der noch schwach salpetersauren Lösung das Sulfimidsilber, dessen Reinigung später besprochen werden wird, in noch ziemlich unreinem Zustande aus. Zur Gewinnung des reinen Sulfamids muss aber die abfiltrirte Lösung zuerst noch von der bereits erwähnten, in grosser Menge vorhandenen, syrupartigen Säure möglichst vollkommen befreit werden. Da das Silbersalz derselben auffallender Weise aus dieser Lösung erst nach Zusatz von viel Wasser ausfällt, obgleich es, einmal ausgeschieden, in Wasser fast unlöslich ist, so verdünnt man nach Zusatz von viel überschüssigem Silbernitrat die anfangs fast klare Lösung so lange

mit Wasser, als sich noch ein dicker, weisser Niederschlag bildet, der sich beim Umschütteln zu einem einzigen farblosen Klumpen von theeriger Consistenz zusammenballt, dem bereits von *W. Traube* (l. c. S. 607) kurz erwähnten Silbersalze. Die von Letzterem befreite Lösung wird so lange unter Umschütteln tropfenweise mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis der hierdurch erzeugte, anfangs noch zähe Niederschlag allmählich in käsige Flocken übergeht. Dann wird wieder filtrirt, und durch Sättigung mit Ammoniak rohes Sulfamidsilber gefällt, das sich, wie mit Bezug auf eine leicht miss. zuverstehende Bemerkung *Traube's* hervorgehoben sei, im Ueberschusse von Ammoniak löst. Dieses Salz wird nach *Traube* mit der berechneten Menge Salzsäure zersetzt, durch nochmalige bezw. wiederholte, fractionirte Fällung mit Silbernitrat unter versichtigem Zusatz von Ammoniak gereinigt und dann schliesslich in Sulfamid verwandelt. Das so erhaltene Präparat ist jedoch, obgleich es fast regelmässig beim Eindunsten des durch Salzsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzten gereinigten Silbersalzes in schönen Tafeln krystallisirt, noch nicht rein; denn es reagirt auch nach *Traube's* Angabe sauer, während reines Sulfamid neutral reagirt; es enthält als Verunreinigung, wie unten gezeigt werden wird, wahrscheinlich noch die bereits erwähnte, an sich nicht krystallisirende Säure, entweder als mechanische Verunreinigung oder — was sogar wahrscheinlicher ist — in Form einer festen Lösung. Denn dieser saure Begleiter ist auch in ganz trocknen Präparaten meist in recht erheblicher Menge vor-

handen, wie sich daraus ergiebt, dass sehr gut ausgebildete, anscheinend ganz homogene Krystalle eines solchen Sulfamids bedeutende Mengen Natron — in einem Falle ungefähr 1/4 Mol. brauchten, um in wässriger Lösung neutral zu werden. (Reine Sulfamidlösung reagirt neutral und wird durch den ersten Tropfen Natron alkalisch.)

Nach zahlreichen, hier nicht wiedergegebenen Versuchen muss ich es überhaupt bezweifeln, dass sich das Sulfamidsilber durch fractionirte Fällung frei von dem Silbersalz der öligen Säure erhalten lässt, weil hierbei nach meinen Beobachtungen stets Gemische von Silbersalzen ausfallen und bei öfterer Wiederholung des Verfahrens die Ausbeute an Sulfamid fast gleich Null wird. Dagegen fand ich endlich ein anderes Mittel zur Darstellung reinen Sulfamids. Entgegen den Angaben *W. Traube's* löst sich Sulfamid ähnlich dem Carbamid schon erheblich in kaltem, und sogar ziemlich leicht in heissem Aethyl- und Methyl-Alkohol. Man verfährt danach folgendermaassen: Das nach *Traube* isolirte, bereits gut krystallisirende, aber noch sauer reagirende und unscharf schmelzende Product wird fein pulverisirt, mit kochendem, absolutem Alkohol ausgezogen, und zwar unter Zusatz von Baryumcarbonat, um die in dem festen Sulfamid noch vorhandene Säure und das beim Eindampfen gebildete Ammoniumsulfat zu beseitigen. Hierbei hinterlässt dieses unreine Sulfamid meist einen in der Hitze öligen, bei gewöhnlicher Temperatur harzähnlichen Rückstand, der oft hartnäckig noch ziemliche Mengen von Sulfamid zurückhält.

Durch wiederholtes Auskochen und Eindunsten und etwa dreimaliges Umkrystallisiren aus der fünffachen Menge heissen Alkohols erhält man endlich das reine Diamid der Schwefelsäure. Dessen Eigenschaften festzustellen, ist um so nothwendiger, als die auf das rohe, sauer reagirende und unscharf schmelzende Präparat bezüglichen Angaben bereits von Lehrbüchern der anorganischen Chemie aufgenommen worden sind.

Reines Sulfamid bildet farblose, anscheinend rhombische Tafeln von völlig neutraler Reaction und dem scharfen Schmp. 91.5^0 (nach *Traube* $75-81^0$). Es ist zwar sehr leicht löslich in Wasser, aber doch nicht hygroskopisch, sondern an (nicht zu feuchter) Luft gut haltbar; es löst sich auch merklich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol. Ferner besitzt es nicht den von *Traube* angegebenen, auch von mir an den unreinen, sauer reagirenden Präparaten wahrgenommenen bitteren Geschmack, sondern ist wie Harnstoff völlig geschmacklos, und ruft auf der Zunge nur eine kühlende Empfindung hervor. Reines Sulfamid ist ein Nichtelektrolyt oder wenigstens ein äussert schlechter Leiter; die Leitfähigkeit einer $^1/_{16}$-norm. Lösung war nur etwa drei Mal so gross als die des Leitfähigkeitswassers, kann also wohl auf Spuren von Fremdkörpern zurückgeführt werden. Unreine, sauer reagirende Sulfamidlösungen zeigten dagegen, entsprechend ihrem Gehalt an der verunreinigenden Säure, stets eine recht erhebliche Leitfähigkeit.

Zu Folge der Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung ist Sulfamid monomolekular.

0.8116 g Sbst., in 12.08 g Wasser gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.312°.

$SO_2N_2H_4$. Ber. Mol.-Gew. 96.2. Gef. Mol.-Gew. 96.8.

Sulfamidsilber, $SO_2(NH\,Ag)_2$, das aus einer Sulfamidlösung nicht durch Silbernitrat allein, sondern nur bei Anwesenheit von 2 Mol.-Gew. Ammoniak ausgefällt wird, ist in reinem Zustande ein fast weisser, ziemlich dichter Niederschlag, der sich in Pyridin nicht löst. Durch Jodmethyl wird es auch beim Erwärmen nicht in symmetrisches Dimethylsulfamid ungewandelt; auch mit Sulfurylchlorid erfolgt keine glatte Reaction.

Versuche zur Abkürzung des langwierigen Verfahrens zur Darstellung des reinen Sulfamids sind vielfach unternommen worden, jedoch immer erfolglos geblieben, und sollen daher nicht beschrieben werden. Bei diesem Anlass habe ich jedoch einige neue Producte der recht complicirten Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak beobachtet, die allerdings auch nicht in reinem Zustande gefasst werden konnten und deshalb nur kurz erwähnt seien.

Beim Ausschütteln der in der Ligroïnlösung gebildeten ursprünglichen Reactionsmasse mit Wasser entsteht, zuerst als Emulsion in der wässrigen Schicht, eine gelatinöse, schwer auszuwaschende Substanz, die feucht einer Kieselgallerte ähnelt und auch zu einer harten, hornartigen Masse eintrocknet; sie besitzt schwach basische Natur, da sie sich in concentrirter Salzsäure auflöst und durch Alkali wieder gefällt wird. Sie entsteht zu etwa 1 pCt. vom Gewichte des Sulfurylchlorids. — Ferner bilden

sich bisweilen, namentlich bei ungenügendem Schütteln während der Einwirkung des Ammoniaks auf die Ligroïnlösung des Sulfurylchlorids, gelbe bis fleischrothe Substanzen, die zwar in wässriger Lösung bald verblassen, aber dann gelbe bis braune Fällungen mit Silbernitrat hervorrufen. — Weiter entsteht als Begleiter des Ammoniumsalzes der mehrfach erwähnten syrupösen Säure fast regelmässig das Salz einer flüchtigen Säure von sehr stechenden Geruch; dieselbe könnte, da das Traube'sche Sulfimid sich als Trisulfimid, also als Analogen der Cyanursäure erwiesen hat, vielleicht das monomolekulare wirkliche Sulfimid, SO_2NH, also das Analogon der Cyansäure, CONH, sein. Auch die genaue Untersuchung des lästigsten, in grosser Menge auftretenden Productes, des syrupösen Ammoniumsalzes bezw. der aus ihm hervorgehenden Säure lieferte kein positives Resultat, da auch die Baryum-, Silber- und Cupriammoniak-Salze der Säure nur zähe Massen waren und die aus ihnen regenerirte Säure ebenfalls stets einen dicken Syrup bildete.

2. Tri-Sulfimid.

Sulfimid entsteht bekanntlich nach *W. Traube* erstens als directes Reactionsproduct aus Ammoniak und Sulfurylchlorid (a), zweitens auch indirect durch Erhitzen von Sulfamid (b).

a) Das neben Sulfamid und den soeben erwähnten Producten aus Sulfurylchlorid und Ammoniak nach der folgenden Gleichung gebildete Ammoniumsalz des Trisulfimids:

$$3\ SO_2Cl_2 + 12\ NH_3 = [SO_2N.NH_4]_3 + 6\ NH_4Cl$$

wird in der schon oben besprochenen Weise in das Silbersalz übergeführt und Letzteres nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so in der Regel 0.5 pCt., bisweilen bis zu 1 pCt. vom Gewichte des Sulfurylchlorids als Sulfimidsilber; die Ausbeute wird aber erheblich geringer, wenn es nicht gelingt, das Sulfimidsilber gleich beim ersten Ausfällen von dem zähen Silbersalz der öligen Säure möglichst frei zu erhalten.

b) Trisulfimid aus Sulfamid wird durch Erhitzen nach *Traube's* Vorschrift, wenn man reines, aus Alkohol umkrystallisirtes Ausgangsmaterial verwendet, gemäss der Gleichung

$3\,SO_2(NH_2)_2 = [SO_2N.NH_4]_3$ bezw. $(SO_2NH)_3 + 3\,NH_3$

in befriedigender Ausbeute erhalten, da man rund 30 pCt. der Theorie an Sulfimidsilber gewinnt. Bei Verwendung rohen Sulfamids ist jedoch die Ausbeute meist erheblich geringer; manchmal zersetzten sich derartige Präparate sogar beim Erhitzen mit fast explosionsartiger Heftigkeit unter Entwickelung von viel Stickstoff und nur wenig Ammoniak. Da nun die Gewinnung reinen Sulfamids selbst wieder sehr viele Verluste im Gefolge hat, so erhält man im Allgemeinen, gleichviel welchen Weg man einschlägt, indirect aus Sulfamid ebenfalls kaum 1 pCt. vom Gewicht des Sulfurylchlorids an Sulfimidsilber, so dass die Gesammtausbeute günstigsten Falles, einschliesslich des direct nach (a) entstandenen Salzes auf 2 pCt. steigt. Das vom Chlorammonium befreite Reactionsproduct zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak direct durch Erhitzen auf Sulfimid zu verarbeiten, empfiehlt sich nicht, da

hierbei öfters durch Silbernitrat statt oder neben dem Sulfimidsilber ein sandiges Silbersalz entsteht, das keinen Stickstoff enthält, in heissem wie in kaltem Wasser fast gleich schwer löslich ist und bei den Versuchen, es durch Umkrystallisiren zu reinigen, schliesslich in Silbersulfat übergeht.

Es sei übrigens hervorgehoben, dass durch Erhitzen von Sulfamid nur zum geringsten Theile, vielleicht überhaupt gar kein freies Sulfimid, sondern vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, ein saures Ammoniumsalz des Sulfimids entsteht, sodass die Reaction primär so zu formuliren ist:

$$3\ SO_2(NH_2)_2 = (SO_2N.\ NH_4)_3,$$

worauf dann erst das neutrale Ammoniumsalz einen Theil seines Ammoniaks verliert und in ein mehr oder minder saures Ammoniumsalz übergeht. Denn der Gewichtsverlust, den reines Sulfamid beim Erhitzen nach *Traube's* Vorschrift erleidet, beträgt meist nur etwa $^1/_6$ des nach der Gleichung

$$3\ SO_2(NH_2)_3 = (SO_2NH)_3 + 2\ NH_3$$

berechneten; ebenso liess sich selbst nach dem Erhitzen bis auf 200° im Rückstande stets viel Ammoniak nachweisen.

Da die analoge Umwandlung von Carbamid hierbei nur Tricarbimid, aber nicht dessen Ammoniumsalz (Ammoniumcyanurat) liefert, so lässt sich bereits daraus, dass aus Sulfamid ein Ammoniumsalz des Trisulfimids hervorgeht, schliessen, dass Trisulfimid weit stärker sauer ist als Tricarbimid (Cyanursäure). Dies hat sich auch durch die genaue Untersuchung bestätigt.

Freies Trisulfimid,

das von *Traube* nicht dargestellt wurde, also noch unbekannt war, erhält man nach folgendem, freilich äusserst verlustreichen Verfahren, das sich nach verschiedenen Modificationen noch als das relativ beste erwies. Dasselbe beruht auf möglichstem Ausschluss des Wassers bei allen Operationen.

Reines, trocknes, fein zerriebenes Sulfimidsilber wird in Mengen bis zu 10 g in einem trocknen Kolben mit einem anfangs sehr langsamen Strom trocknen Schwefelwasserstoffs behandelt. Man schüttelt dabei tüchtig durch und vermeidet eine Erwärmung, weil sonst das Sulfimid mit dem Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefel reagirt. Zum Schluss kann der Schwefelwasserstoffstrom verstärkt werden, obgleich auch dann trotz guten Schüttelns viel Sulfimidsilber unverändert bleibt, das aus dem nachher bleibenden Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen werden kann.

Das Reactionsproduct wird mit absolutem Methylalkohol warm ausgelaugt, die Lösung vom Schwefelsilber abfiltrirt und im Exsiccator eingedampft. Die erhaltene gelblichweisse Krystallkruste, die geringe Mengen von öligen Nebenproducten enthält, wird aus absolutem Methylalkohol unter möglichstem Ausschluss der atmosphärischen Luft so lange umkrystallisirt, bis das Product keine Schwefelsäurereaction mehr zeigt, constanten Schmelzpunkt aufweist und in Methylalkohol wie auch in absolutem Aether ohne Rückstand löslich ist.

Die hauptsächlichste Verunreinigung des rohen Sulfimids besteht nämlich aus Ammoniumsalzen der

Schwefelsäure und anderer Säuren, welche sich bei der Reaction zwischen Sulfimidsilber und Schwefelwasserstoff oder auch Chlorwasserstoff stets bilden, selbst wenn zum Ausschluss des Wassers bei der Darstellung die grösstmöglichste Sorgfalt angewandt wird. Es ist also anzunehmen, dass das Sulfimid selbst durch Zersetzung diese Ammoniumsalze, neben Stickstoff, schwefliger Säure und anderen Schwefelverbindungen, liefert. Auch beim Umkrystallisiren unreinen Sulfimids geht diese Selbstzersetzung vor sich; so erklärt es sich, dass das aus solchen Lösungen auskrystallisirte Product immer einen in dem Lösungsmittel nicht mehr löslichen Bestandtheil enthält, welcher Schwefelsäurereaction giebt. Rechnet man hierzu noch die bekannte Schwierigkeit, Ammoniumsalze durch Ausziehen mit Alkohol zu entfernen, so erklärt sich leicht die geringe Ausbeute an Sulfimid, welches die drei oben angeführten Bedingungen der Reinheit (Constanz des Schmelzpunktes, Freisein von Schwefelsäure und völlige Löslichkeit in Aether) erfüllen soll. Bei unseren Versuchen betrug die Ausbeute nur etwa 1—2 pCt. des angewandten Sulfimidsilbers, demnach nicht mehr als ein hundertstel Procent des benutzten Sulfurylchlorids.

Dieses „Sulfimid“ besitzt jedoch, obgleich es die drei angeführten Reinheitsbedingungen erfüllt und auch durch Ammoniak wieder das Ammoniumsalz, durch Silbernitrat wieder das Silbersalz regenerirt, nicht die der Formel $(SO_2NH)_3$ entsprechende Zusammensetzung, denn zwei Schwefelbestimmungen, durch Spaltung der Substanz mit Salzsäure bei 150°

und Fällen der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgeführt, lieferten folgende Resultate:

0.1426 g Sbst.: 0.3882 g $BaSO_4$. — 0.1285 g Sbst.: 0.3494 g $BaSO_4$. SO_2NH. Ber. S 40.53. Gef. S 37.42, 37.39.

Durch weiteres Umkrystallisiren aus Methylalkohol wäre die Substanz, wie die Schmelzpunktsconstanz (161°) beweist, keinesfalls reiner zu erhalten gewesen. Zur Erklärung des um 3 pCt. zu niedrig gefundenen Schwefelgehaltes giebt es zwei Möglichkeiten:

Erstens die Annahme von chemisch gebundenem Wasser. In der That stimmen die beiden Schwefelbestimmungen, die unter sich vorzüglich übereinstimmen, sehr gut auf die Formel $(SO_2NH)_3$, H_2O.

$(SO_2NH)_3,H_2O$. Ber. S 37.66. Gef. S 37.42, 37.39.

Dieses Wasser würde seinen Ursprung der Selbstzersetzung des rohen Sulfimids verdanken, wobei ja, wie die Bildung grosser Mengen von Ammoniumsulfaten beweist, intermediär Wasser entsteht. Das Wasser müsste im Sulfimid natürlich chemisch gebunden sein, da es selbst bei 160° noch nicht weggeht und das Sulfimid bekanntlich durch Wasser als solches sehr leicht gespalten wird.

Zweitens könnte man annehmen, dass das Sulfimid mit dem Methylalkohol während des wiederholten Erhitzens unter Esterbildung partiell reagiert habe. Da der Monomethylester, $(SO_2N)_3 H_2 CH_3$, 38.26 pCt. und der Dimethylester, $(SO_2 N)_3 H (CH_3)_2$,

36.23 pCt. Schwefel enthält, während nur 37.4 pCt. gefunden wurden, müsste danach ein Gemisch beider Ester vorliegen, was wohl wenig wahrscheinlich ist. Es wäre daher das freie Trisulfimid eher für ein Hydrat zu halten. Leider reichte die vorhandene Substanzmenge nicht zu einer vollständigen Analyse, die hierüber entschieden haben würde.

Auch wäre bei der nochmaligen, äusserst mühsamen Darstellung von festem Sulfimid statt des Methylalkohols wohl besser Aceton als Lösungsmittel zu verwenden, das, wie nachträglich gefunden wurde, ebenso günstig wie Methylalkohol ist und natürlich eine Aetherification im Sinne der zweiten Annahme ausschliessen würde.

Durch Umkrystallisiren des rohen Sulfimids aus Essigester, bei dem aber die Löslichkeitsverhältnisse recht ungünstig sind, wurde einmal ein von Sulfimidester jedenfalls freies, aber sonst nicht vollkommen reines Product in sehr geringer Menge erhalten, dessen Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 104° lag; es lässt sich hiernach annehmen, dass reines Trisulfimid wohl noch etwas über 105° schmelzen dürfte.

Trisulfimid bildet farb- und geruch-lose, schön glänzende Nadeln. Der Geschmack ist ziemlich stark, und zwar rein sauer. In Benzol und Chloroform ist es unlöslich. Schwer löst es sich in Aether, in kaltem und heissem Essigester, sowie in Eisessig. In Aethyl- und Methyl-Alkohol ist es schon in der Kälte erheblich, in der Wärme ziemlich leicht löslich. Sehr leicht löst es sich schon in kaltem Wasser;

trotzdem ist es in reinem Zustande nicht hygroskopisch, sondern sogar ziemlich luftbeständig.

Trisulfimid ist in stark verdünnter wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne Zersetzung haltbar, wie schon von *Traube* beobachtet wurde. In der That liess sich in einer $^1/_{96}$-normalen Trisulfimidlösung selbst nach mehrtägigem Stehen keine Schwefelsäure nachweisen; auch Sulfaminsäure konnte höchstens spurenweise entstanden sein, da das Sulfimid annähernd quantitativ als Silbersalz zurückgewonnen werden konnte.

Man kann also, um eine verdünnte Lösung reinen Sulfimids herzustellen, sehr wohl nach *Traube* verdünnte Salzsäure mit der berechneten Menge Silbersulfimid behandeln. Eine solche Lösung wurde für die unten angeführten Leitfähigkeitsmessungen benutzt.

Sehr leicht werden dagegen wässrige oder wasserhaltige Sulfimidlösungen beim Eindampfen zersetzt. So ist es z. B. nicht einmal möglich, eine ätherische Sulfimidlösung an der Luft einzudampfen, ohne dass sich Schwefelsäure im Rückstand finden liesse.

Von überschüssiger Salzsäure wird das Sulfimid schon in verdünnter Lösung rasch gespalten. Immerhin muss es zur vollständigen Zersetzung in Schwefelsäure und Ammoniak im Einschmelzrohr stundenlang mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt werden. Bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Salzsäure wurde es nur etwa zur Hälfte zersetzt, die andere Hälfte des Schwefels

wurde erst nach Zusatz von salpetriger Säure durch Chlorbaryum gefällt.

Das Sulfimid ist, wie schon *Traube* gefunden hat, eine starke Säure, die vollkommen neutrale Alkalisalze liefert. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit bezw. Affinitätsconstante wurden die wässrigen Sulfimidlösungen durch vorsichtige Digestion des Silbersalzes mit der berechneten Menge Salzsäure hergestellt und auf Abwesenheit von Schwefelsäure geprüft. Hierbei, sowie auch bei den Messungen von Sulfimidkalium zeigte es sich zuerst, dass die erhaltenen Zahlen nicht einer einbasischen Säure sondern nur einer mehrbasischen angehören können. Dies gab den ersten Anstoss zum Zweifel an der einfachen Formel und damit zur

Molekulargewichtsbestimmung.

Dieselbe wurde mit einer Essigester-Lösung des durch Methylalkohol gereinigten Sulfimids auf ebullioskopischem Wege ausgeführt.

0.1426 g Sulfimid ergaben, in 12.07 g Essigester gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0.15^0.

$(SO_2NH)_3$. Ber. Mol.-Gew. 238. Gef. Mol.-Gew. 205.

Da sich Sulfimidlösungen beim Erhitzen langsam zersetzen, so ist die etwas zu grosse Abweichung dadurch erklärlich.

Die Leitfähigkeitsbestimmung von Sulfimidlösungen, die aus äquivalenten Mengen Sulfimidsilber und Salzsäure (von willkürlicher Concentration)

bereitet waren, ergab bei 25° folgende, natürlich auf die trimolekulare Verbindung berechnete Zahlen:

v =	μ =
69.3	709.2
138.7	733.5
277.3	746.7
554.6	754.2
1109.3	761.7
2218.6	772.8

Trisulfimid ist also eine starke Säure, da die molekulare Leitfähigkeit sehr gross ist und mit der Verdünnung nicht stark wächst. Da die Säure nicht einbasisch ist, so ist die Affinitätsconstante nicht bestimmbar.

Der Unterschied zwischen Trisulfimid und der schwachen Cyanursäure bezüglich der Stärke ist sehr gross; er entspricht dem bekannten Unterschiede zwischen der sehr starken Schwefelsäure und der sehr schwachen Kohlensäure.

Trisulfimidkalium, $(SO_2N)_3K_3$, aus dem Silbersalze nach *Traube* durch Digestion mit Chlorkalium und Krystallisirenlassen der Lösung in glänzenden Krystallkörnern von neutraler Reaction erhalten, ergab bei 25°:

v =	μ =
48	266.8
96	308.0
192	344.2
384	376.3
768	404.1
1536	426.9
3072	441.6

Diese Zahlen liegen denen des Kaliumferricyanids sehr nahe — wie denn auch beide Salze von starken dreibasischen Säuren deriviren. Kaliumcyanurat verhält sich in wässriger Lösung ganz anders.

Trisulfimidsilber, $(SO_2N)_3Ag_3$, dessen Lösung v_{381} etwas übersättigt war, zeigte bei 25^0 folgende Leitfähigkeit:

v = 384	u = 171.0
738	204.9
1536	238.2

Diese Zahlen sind dadurch auffällig, dass sie im Vergleich mit denen des Sulfimidkaliums bei entsprechenden Verdünnungen ziemlich niedrig sind, und dass die Differenzen aufeinander folgender Verdünnungen ziemlich gross und anscheinend constant sind. Zur Erklärung dieser Abnormität liegt die Annahme nahe, dass die beiden Salze constitutiv verschieden sein könnten, oder dass wenigstens das Silber in dem nicht dissociirten und ungelösten Salze an Stickstoff gebunden sein könnte. Zur Entscheidung dieser Frage genügt jedoch das vorhandene Beobachtungsmaterial nicht.

Trisulfimidsilber-Pyridin, $(SO_2N)_3Ag_3 + 6\,C_5H_5N$.

Sulfimidsilber löst sich, wie die meisten Silbersalze, in Pyridin, und zwar sehr leicht, wenn das Pyridin eine Spur Feuchtigkeit enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich eine solche Lösung überhaupt nicht zum Krystallisiren bringen. Dampft man bei Wasserbadtemperatur ein, so enthält das rückständige Silbersalz noch chemisch

gebundenes Pyridin. Diese Verbindung lässt sich gut krystallisirt leicht folgendermaassen erhalten: Man löst Sulfimidsilber in wenig Pyridin und setzt zur Lösung absoluten Aether. Es bilden sich zwei Schichten, von denen sich die obere, ätherische, auf Kosten der unteren langsam vergrössert. Die Letztere wird immer dickflüssiger und erstarrt schliesslich zu einem Aggregat von sternförmig gruppirten Prismen. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen, gepulvert und bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck über Schwefelsäure kurze Zeit getrocknet. Diese Pyridinverbindung zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam; erst bei andauerndem Erhitzen auf 140° wird das Pyridin völlig ausgetrieben, wobei das zurückbleibende Sulfimidsilber schon etwas gebräunt wird.

0.5894 g Pyridinsulfimidsilber verloren 0.2683 g Pyridin.

$(SO_2N)_3Ag_3 + 6\ C_5H_5N$. Ber. Py 45.93. Gef. Py 45.52.

Das Pyridinsulfimidsilber enthält also auf 1 Silberatom 2 Mol. Pyridin, wie das Pyridinsilbernitrat.

Trotz der Existenz dieser Verbindung war natürlich zu erwarten, dass das Molekulargewicht des Sulfimidsilbers in Pyridinlösung mittels der Siedepunktserhöhung hätte bestimmt werden können, da die Anzahl der gelösten Sulfimidsilbermoleküle durch die Anlagerung von Pyridin nicht geändert, sondern nur die Menge des Lösungsmittels unwesentlich vermindert wird. Da sich jedoch beim Siedepunkt des Pyridins die Substanz bereits etwas zer-

setzte. stellte sich das Thermometer bei verschiedenen Versuchen nie ganz constant ein. Die höchste Ablesung ergab ein Molekulargewicht von 499, die tiefste ein solches von 641. Als Mittel berechnet sich ein Molekulargewicht von 570, während die Formel $(SO_2N)_3Ag_3$ 588 verlangt. Das Silbersalz ist also jedenfalls sicher Trisulfimidsilber.

Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich grosse Prismen der oben beschriebenen Pyridinverbindung aus, welche demnach in absolut trocknem Pyridin, wie es zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet wurde, weniger löslich zu sein scheint, als in wasserhaltigem. Die Verbindung löst sich auch in Wasser sehr leicht.

Trisulfimid-*N*-Methyläther,

$$(SO_2NCH_3)_3 = SO_2\begin{<}N(CH_3).SO_2\\N(CH_3).SO_2\end{>}N(CH_3).$$

Reines Sulfimidsilber reagirt mit Jodmethyl ziemlich träge. Man setzt zu einer ätherischen Suspension von Sulfimidsilber Jodmethyl, erhitzt einige Zeit unter Umschütteln, zum Sieden, filtrirt vom Jodsilber ab und verdunstet den Aether sammt dem überschüssigen Jodmethyl im Exsiccator. Die zurückbleibende, aus kurzen Prismen bestehende Krystallkruste enthält ölige, gelbliche, sauer reagirende, stechend und aromatisch riechende Nebenproducte. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 20 – 30 pCt. der berechneten.

Das Trimethylsulfimid ist farb-, geruch- und geschmacklos. Es schmilzt bei 121° und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen anscheinend unzersetzt. Mit Wasserdampf ist es ziemlich leicht flüchtig. Es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol, ist aber selbst in siedenden Wasser so gut wie unlöslich. Die Reaction einer wässrig-alkoholischen Lösung ist neutral. Mit Chlorwasserstoff bildet es, wie Sulfimid, kein Additionsproduct.

Die Spaltung des Methyltrisulfimids in Schwefelsäure und Methylamin:

$$(SO_2NCH_3)_3 + 6\ H_2O = 3\ SO_4H_2 + 3\ NH_2.\ CH_3$$

wird durch Alkalien anscheinend gar nicht, durch Säuren nur schwierig vollzogen. So löst es sich selbst in 70-procentiger Schwefelsäure beim Erhitzen unzersetzt auf und destillirt beim Sieden grösstentheils unverändert über. Mit einem grossen Ueberschusse concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr erwärmt, löste sich das Methyltrisulfimid zunächst unverändert auf. Nach einstündigem Erhitzen auf 100° krystallisirte beim Erkalten etwa die Hälfte wieder aus, und erst nach weiterem, etwa 1½-stündigem Erhitzen auf 150° war die Gesammtmenge in auch in der Kälte lösliche Producte verwandelt. Nach nochmaligem einstündigem Erhitzen auf 150° wurde der Inhalt etwas eingedampft und mit Chlorbaryum gefällt. Alsdann war die Substanz total im Sinne obiger Gleichung gespalten, sodass die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure zugleich als Analyse des Methyltrisulfimids gelten konnte.

0.1538 g Sbst,: 0.3803 g $BaSO_4$.

$(SO_2NCH_3)_3$. Ber. S 34.42. Gef, S 33.93.

Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde mit Natronlauge destillirt, das Destillat in Salzsäure aufgefangen, eingedampft und mit Platinchlorid versetzt. Dabei schieden sich die für Methylaminchlorplatinat charakteristischen, hexagonalen, goldglänzenden Blättchen ab.

0.0549 g Sbst.: 0.0227 g Pt.

$N_2H_{12}C_2PtCl_6$. Ber. Pt 41.30. Gef. Pt 41.35.

Zufolge der mit der benzolischen Lösung ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung ist auch das Methylsulfimid, wie die freie Säure, trimolekular:

0.1366 g Sbst. gaben, in 8.74 g Benzol gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.300°.

$(SO_2NCH_3)_3$. Ber. Mol.-Gew. 279. Gef. Mol.-Gew. 256.

Erwähnung verdient noch folgende Beobachtung: Als rohes Methylsulfimid einmal aus stark wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt wurde, gab die Mutterlauge, welche die sauren Nebenproducte enthielt, beim Eindampfen statt der Prismen von Methylsulfimid nur einige Krystallkörnchen von saurer Reaction und saurem Geschmack, welche in Alkohol unlöslich oder schwerlöslich, in Wasser aber leichtlöslich waren. Die wässrige Lösung gab mit Chlorbaryum nur eine Trübung, aber nach Zusatz von Salzsäure und Natriumnitrit unter Stickstoffentwickelung einen ziemlich bedeutenden Niederschlag von Baryumsulfat. Es ist demnach wahrscheinlich, dass die Kryställchen aus Methylsulfaminsäure, $CH_3.NH.SO_3H$, bestanden.

Die Bedingungen, unter welchen diese Hydrolyse erfolgt, wurden jedoch nicht näher festgestellt.

Die nachfolgenden Versuche, denen infolge Materialmangels leider die quantitative Durcharbeitung fehlt, sollen wenigstens darauf hinweisen, dass man durch das Sulfimid, bezw. sein Silbersalz, zu einer grossen Anzahl neuer, für die Chemie des Schwefels und Stickstoffs nicht unwichtiger Substanzen gelangen könnte.

Relativ am besten definiert und untersucht ist das Produkt der Reaktion zwischen Sulfimidsilber und Benzoylchlorid, das wohl sicher ein Benzoyltrisulfimid

$(SO_2 : N.CO.C_6H_5)_3$ oder $(N : SO.OCO.C_6H_5)_3$

darstellt. Es kann also entweder das gemischte Nitril der Schwefelsäure und Benzöesäure sein oder auch das gemischte Anhydrid des Sulfimids und der Benzöesäure, worüber die Spaltung durch Hydrolyse und durch Alkoholanlagerung Aufschluss zu geben hätte.

Die Verbindung entsteht leicht und in guter Ausbeute, wenn man Sulfimidsilber mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzoylchlorid, in Chloroform oder Benzol gelöst, einige Tage unter gelegentlichem Erwärmen stehen lässt, filtriert, und das Lösungsmittel verdunsten lässt. Der so erhaltene Rückstand wird nochmals aus einem dieser Lösungsmittel umkristallisiert.

Die Substanz kristallisiert in Prismen, schmilzt bei etwa 112^0 und löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, ist aber in Wasser so gut wie unlöslich und selbst gegen siedendes Wasser ziemlich beständig. Die Lösung in wässrigem Alkohol reagiert neutral.

Leitet man trockenes Chlor in eine Suspension von Sulfimidsilber in wasserfreiem Essigäther, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats im Exsiccator wawellitartige Kristalle, die sich von Sulfimid hauptsächlich durch ihre Leichtlöslichkeit in Essigäther und auch durch ihre Löslichkeit in Chloroform unterscheiden, worin sich Sulfimid gar nicht löst. Mit Wasser scheint das Produkt momentan Sulfimid zu regenerieren, wenigstens reagiert die Lösung stark sauer und erzeugt durch Silbernitrat sofort eine Fällung von Sulfimidsilber, aber gar kein Chlorsilber, da das Silbersalz sich in viel heissem Wasser klar löst. Dieses Verhalten spricht für die Möglichkeit, dass das Reactionsprodukt ein Anhydrid des Sulfimids

(N :SO.O.OS :N)x sein könnte.

Als zur näheren Untersuchung eine grössere Menge (3gr) Sulfimidsilber in gleicher Weise mit Chlor behandelt wurde, ergab aber die vom Chlorsilber abfiltrierte Essigäther-Lösung beim Verdampfen im Vacuum schliesslich ein braungefärbtes, nur teilweise kristallisiertes Produkt, welches wohl zum grössten Teile aus Sulfimid bestand, da es in Chloroform nicht mehr löslich war und zwischen 150 und 160° schmolz.

Bei einem künftigen Versuch zur Darstellung dieses Körpers wäre vielleicht Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zu verwenden, welcher vor Essigäther die grössere Flüchtigkeit und die Unangreifbarkeit durch Chlor und nascierenden Sauerstoff voraus hat.

Ein zweites interessantes Derivat des Sulfimids entsteht aus Sulfimidsilber und Sulfurylchlorid; dasselbe könnte vielleicht, mit derselben Reserve, mit der das erste Produkt als Sulfimidanhydrid angesprochen werden kann, als Sulfonitril $(SO_2)_3N_2$ aufzufassen sein.

Sulfimidsilber wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Sulfurylchlorid in ätherischer Verdünnung behandelt. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung gab beim Verdunsten einen Rückstand von farblosen, strahlig angeordneten Nädelchen, welche in Chloroform, Äther, Alkohol und Wasser sehr leicht löslich waren, und in letzterer Lösung sauer reagierten.

In der wässerigen Lösung wurde Schwefelsäure und Ammoniak, nicht aber Sulfimid gefunden; die Substanz scheint also durch Wasser sofort in saures Ammoniumsulfat überzugehen.

Endlich entstand bei der Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Sulfimidsilber noch ein flüchtiges, mit dem Äther verdunstendes Nebenprodukt, das an der Luft viel stärker als Sulfurylchlorid rauchte und einen heftig stehenden, an Chinon erinnernden Geruch besass, der zugleich stark zu Thränen reizte.

Die genauere Untersuchung dieser zum Teil recht merkwürdigen Produkte musste leider wegen der Schwierigkeit, genügendes Ausgangsmaterial für diese meist nur in geringer Menge auftretenden und leicht veränderlichen Stoffe zu beschaffen, abgebrochen werden.

Lebenslauf.

Ich Alfred Holl, wurde geboren am 6. April 1878, als Sohn des Professors Karl Holl in Stuttgart und seiner Ehefrau Rosa, geb. Sailer. Meine Confession ist die protestantische.

Nach Absolvierung der K. Friedrich-Eugensrealschule zu Stuttgart und 4 semestrigem Studium an der K. Technischen Hochschule Stuttgart legte ich daselbst die „Diplom-Vorprüfung für technische Chemiker“ ab. Sodann bezog ich die Universität Würzburg, an welcher ich von Oktober 1898 bis März 1901 immatriculiert war. Von Juni 1899 bis Februar 1901 habe ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. A. Hantzsch vorliegende Dissertation ausgearbeitet.

Gegenwärtig bin ich Chemiker am Untersuchungsamt Oppeln.

Während meiner Studien hörte ich die Professoren: v. Ahles, Berg, v. Eck, v. Euting, Häussermann, Hell, Kehrer, Klunzinger, Koch, Schmidt, Beckenkamp, Hantzsch und Röntgen.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, allen meinen Lehrern meinen bleibenden Dank auszusprechen.